# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-305444

(43) Date of publication of application: 05.11.1999

(51)Int.CI.

7/039

GO3F 7/20

(21)Application number: 10-191559

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22) Date of filing:

07.07.1998

(72)Inventor: KAMIYA YASUNORI

**FUJISHIMA HIROAKI** 

(30)Priority

Priority number: 10 37590

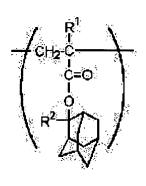
Priority date : 19.02.1998

Priority country: JP

### (54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type resist compsn. excellent in adhesiveness to a substrate and dry etching resistance and having various good resist performances such as resolution and sensitivity by incorporating a resin contg. specified polymn, units and an acid generating agent. SOLUTION: The resist compsn. contains a resin essentially contg. (meth) acrylic ester polymn. units having 2-alkyl-2-adamantyl as an acid-cleavable group and represented by formula I and polymn, units derived from maleic anhydride and represented by formula II and an acid generating agent. In the formula I, R1 is H or methyl and R2 is 1-8C alkyl. The resin is obtd. by copolymerizing a monomer mixture contg. 20-70 mol.% monomer for deriving the polymn, units represented by the formula I and 20-70 mol.% monomer for deriving the polymn. units represented by the formula II. The resin may further contain other polymn. units such as units derived from norbornene.



1

П

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

16.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-305444

(43)公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.6

識別記号

G03F 7/039 7/20

601 505 FΙ

G03F

7/039 601

7/20

505

#### 審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平10-191559

(22)出願日

平成10年(1998) 7月7日

(31) 優先権主張番号 特願平10-37590

(32)優先日

平10(1998) 2月19日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72)発明者 藤島 浩晃

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

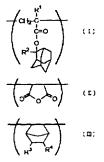
(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

#### (54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

#### (57) 【要約】

【課題】 樹脂と酸発生剤を含有し、エキシマレーザー リソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成 物であって、基板への接着性や耐ドライエッチング性に 優れ、また解像度や感度などの性能が良好なものを提供 する。

【解決手段】 酸発生剤とともに、下式(1)及び(1 1) 、場合によりさらに下式(111) で示される各重合単 位を含む樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成 1勿



R「は水素ではメチルを表し、R<sup>®</sup> はアルギルを表し、

R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> は互いに独立に、水素、アルキル、ヒドロ キシアルキル、カルボキシル、シアノ又は置換されても よいアルコキシカルボニルを表すか、又は両者が一緒に なってカルボン酸無水物残基を形成する。ここで用いる 樹脂は、上記各式に相当するモノマーの共重合により製 造できる。この樹脂は、別の重合単位を含むこともでき る。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】下式(I)及び(II)

$$\begin{array}{c|c}
R^1 \\
CH_2 C \\
C=0 \\
0 \\
R^2 \\
\hline
\begin{pmatrix}
0 \\
0
\end{pmatrix}$$
(II)

1

(式中、R1 は水素又はメチルを表し、R2 は炭素数1 ~8のアルキルを表す)で示される各重合単位を含む樹 脂、及び酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅 型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】該樹脂が、式(1)で示される重合単位へ 導くためのモノマーを20~70モル%及び式(II)で 20 示される重合単位へ導くためのモノマーを20~70モ ル%含むモノマー混合物の共重合によって得られる請求 項1記載の組成物。

【請求項3】該樹脂がさらに、下式 (III)

(式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに独立に、水素、炭素数1 ~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、 カルボキシル、シアノ若しくは置換されていてもよい全 炭素数2~9のアルコキシカルボニルを表すか、又はR ³ とR⁴ が一緒になって、-C(=0)OC(=0)- で示されるカ ルボン酸無水物残基を形成する)で示される重合単位を 含む請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】R3及びR4の一方が水素、他方が水素、 炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシア ルキル、カルボキシル又は置換されていてもよい全炭素 数2~9のアルコキシカルボニルである請求項3記載の 40 組成物.

【請求項5】該樹脂が、式(1)で示される重合単位へ 導くためのモノマーを20~70モル%、そして式(1) 及び式(III)で示されるそれぞれの重合単位へ導く ための各モノマーを合計で20~70モル%含むモノマ 一混合物の共重合によって得られる請求項3又は4記載 の組成物

【請求項6】該樹脂がさらに、アルキルで置換されてい てもよいブチロラクトン秩基を有する重合単位及び/ス ~5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】該樹脂及び該酸発生剤を、2-ヘプタノン を含有する溶剤に溶解してなる請求項1~6のいずれか に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工 に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関す るものである。

10 [0002]

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組 成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、 リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折 限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短い ほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に 用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmの g線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキ シマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代 の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレー ザーが有望視されている。

【0003】ArFエキシマレーザー露光機に用いられ るレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短 いので、AェFエキシマレーザー光に曝される時間はで きるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジスト の感度を高める必要があることから、露光により発生す る酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有 する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用い られる。

【0004】AェFエキシマレーザー露光用のレジスト 30 に用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳 香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるた めに芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいこと が知られている。このような樹脂としてこれまでにも、 D.C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Te chnology, Vol. 9, No. 3, pp. 387-398 (1996) に記載さ れるような各種の樹脂が知られている。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来公 知の樹脂では、特にその極性が足りない場合に、現像時 の接着性不足から、現像剥がれを起こしやすいという問 題があった。また、リソグラフィで形成されたレジスト パターンのレジスト層を保護膜としてドライエッチング することにより、集積回路が形成されることから、レジ ストには、耐ドライエッチング性に優れることも求めら れている

【0006】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含 有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラ フィに適した化学増幅型のホジ型レジスト組成物であっ て、基板への接着性や耐ドライエッチング性に優れ、も は無水イタコン酸から導かれる重合単位を含む請求項1 50 た解像度や感度などの各種のレジスト性能が良好なもの

を提供することにある。

【0007】本発明者らは、化学増幅型のポジ型レジス ト組成物を構成する樹脂として、特定構造の重合単位を 有するものを用いることにより、基板への接着性や耐ド ライエッチング性が改良されることを見出し、本発明を 完成した。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、2-アルキルー2ーアダマンチルを酸解裂基として有する (メタ) アクリル酸エステル系の重合単位及び無水マレ 10 イン酸から導かれる重合単位を必須に含む樹脂、並びに 酸発生剤を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成 物を提供するものである。

【0009】ここで、2-アルキル-2-アダマンチル を酸解裂基として有する(メタ)アクリル酸エステル系 の重合単位とは、下式(I)で示される(メタ)アクリ ル酸2-アルキル-2-アダマンチル由来の単位をい い、また無水マレイン酸から導かれる重合単位とは、下 式(II)で示される単位をいう。

#### [0010]

【0011】式中、R<sup>1</sup> は水素又はメチルを表し、R<sup>2</sup> は炭素数1~8のアルキルを表す。

【0012】また、本発明の組成物に用いる樹脂は、上 記式(1)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル -2-アダマンチル由来の単位及び上記式(II)で示さ れる無水マレイン酸由来の重合単位に加えて、他の重合 単位を含むこともできる。適当な他の重合単位として、 ノルボルネン又はその誘導体から導かれ、下式(HI)で 示される置換されていてもよいノルボルネン由来の単位 が挙げられる。

#### [0013]

$$\begin{array}{cccc}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& &$$

【0014】式中、R"及びR"は互いに独立に、水 素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキ 50 H) 以外の重合単位を含むこともできる。任意に含有し

シアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは置換されて いてもよい全炭素数2~9のアルコキシカルボニルを表 すか、又はR³とR⁴が一緒になって、-C(=0)OC(=0)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。

#### [0015]

【発明の実施の形態】上記式(1)の重合単位を有する 樹脂は、特開平 9-73173号公報に記載され、また上記式 (II) 及び式(III) の各重合単位を有する樹脂は、T. I. Wallow etal., Proc. SPIE, Vol. 2724, pp. 355-364 (1996)に記載されているが、式(I)の重合単位及び式 (II) の重合単位を組み合わせることにより、また場合 によってはさらに式(III) の重合単位を組み合わせるこ とにより、ドライエッチング耐性、解像度及び接着性の 改善が図られる。

【0016】式(I)中のR<sup>2</sup>は、炭素数1~8のアル キルであり、このアルキルは通常、直鎖であるのが有利 であるが、分岐していてもよい。具体的には、メチル、 エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n -ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチルなどが挙げら 20 れる。式(I)のなかでR<sup>1</sup>が水素のもの、すなわちア クリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーと するものは、基板への接着性の改良効果が一層顕著であ

【0017】式(III) 中のR<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> はそれぞれ、水 素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキ シアルキル、カルボキシル、シアノ又は全炭素数2~9 のアルコキシカルボニルであることができ、さらには、 R<sup>3</sup> とR<sup>4</sup> が一緒になって、-C(=0)0C(=0)- で示される カルボン酸無水物残基を形成することもできる。R<sup>3</sup>及 30 び/又はR<sup>4</sup> がアルコキシカルボニルである場合、上の 定義にある全炭素数とは、カルボニルの炭素を含む意味 である。また、このアルコキシカルボニルにおけるアル コキシはさらに置換基を有してもよく、具体的な置換基 としては、例えばヒドロキシルなどが挙げられる。R<sup>3</sup> 及び/又はR<sup>4</sup>がアルキルである場合の具体例として は、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じく とドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒド ロキシメチル、2ーヒドロキシエチルなどが挙げられ、 さらに、R<sup>a</sup> 及び/又はR<sup>a</sup> がアルコキシカルボニルで 40 ある場合のアルコキシの具体例としては、メトキシ、エ トキシ、tertープトキシ、2ーエチルヘキシルオキシ、 2ーヒドロキシエトキシなどが挙げられる。

【0018】式(I)及び(H)、場合によってはさら に式(111)の各重合単位を含む樹脂は、(メタ)アクリ ル酸2ーアルキルー2ーアダマンチル及び無水マレイン 酸、任意にさらに、置換されていてもよい2ーノルボル ネンの二成分又は三成分をそれぞれ必須の構成モノマー として共重合を行うことにより、製造できる

【0019】またこの樹脂は、六(1)、(11)及び(1

うる他の重合単位は、芳香環を持たず、そして式(I) 及び(III) 以外の脂環式環、ラクトン残基、式(II) 以 外の環状酸無水物残基などの環状構造を有するものが好 ましい。脂環式環は特に、脂環式炭化水素残基、それも 架橋炭化水素環であるのが好ましく、例えば、ボルナン 環、ノルボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシク ロドデカン環、アダマンタン環などが挙げられる。より 具体的には、(メタ) アクリル酸の脂環式エステルから 導かれる重合単位、脂環式カルボン酸のビニルエステル 又はイソプロペニルエステルから導かれる重合単位など 10 を挙げることができる。さらには、遊離のカルボキシル 基やアルコール性水酸基を部分的に含有することもでき

【0020】本発明で規定する樹脂は、式(1)及び (II)、任意にさらに式(III)の各重合単位を組み合わ せたことにより、接着性の向上が図られているが、本発 明者らが先に特願平 10-12406 号で提案したような、ブ チロラクトン残基を樹脂中に含有させることも、さらに 接着性を向上させるという観点から有効である。ここで いうブチロラクトン残基は、無置換であっても、またア 20 ルキルで置換されていてもよく、このアルキルは、メチ ル、エチル、プロピル及びブチルのように、炭素数1~ 4程度であることができる。このブチロラクトン残基 は、例えば、エステル結合やエーテル結合の形で樹脂基 体に結合することができる。ブチロラクトン残基におけ る結合手の位置は特に限定されないが、例えば、ブチロ ラクトンのα-位(すなわち2-位)から結合手の出て いるものであることができる。このようなブチロラクト ン残基は、例えばアクリル酸やメタクリル酸のエステル のような形で、樹脂の主鎖に直接つながっていてもよい 30 し、脂環式環にブチロラクトン残基がエステル結合又は エーテル結合し、その脂環式環が樹脂の主鎖にエステル 結合又はエーテル結合するような形でもよい。

【0021】樹脂中にブチロラクトン残基を導入するに は、ブチロラクトン残基を有するモノマーを、前記の (メタ) アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル及 び無水マレイン酸とともに、あるいは任意にさらに、置 換されていてもよいノルボルネンとともに共重合する方 法が一般に採用されるが、カルボキシル基やアルコール 性水酸基を有する樹脂を、ブチロラクトンエステルにし 40 たりブチロラクトンエーテルにする方法も採用しうる。 モノマー又は樹脂中にブチロラクトン残基を導入するた めのエステル化やエーテル化には、例えば、アルキルで 置換されていてもよいブチロラクトンのハロゲン置換体 を用いることができる。 ブチロラクトン残基を有するモ ノマーとしては、例えば、ローアクリロイロキシェット ブチロラクトン、ローメタクリロイロキシーリーブチロ ラクトン、ローアクリロイロキシー 3、 ヨージスチルト テープチロラクトンなどが挙げられる。

て、典型的には、下式 (IV) で示されるものを挙げるこ とができる。

[0023]

【0024】式中、R<sup>5</sup> は水素又はメチルを表す。

【0025】また、特開平 7-234511 号公報に記載され るような、無水イタコン酸から導かれる重合単位を樹脂 中に含ませることも、接着性及び耐ドライエッチング性 の点で有効である。ここでいう無水イタコン酸由来の重 合単位とは、下式(V)で示されるものを意味する。

[0026]

$$\begin{pmatrix}
CH_2 & C & \\
CO & O
\end{pmatrix} \qquad (V)$$

【0027】化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂は一般 に、それ自体ではアルカリに不溶ないし難溶であるが、 酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可 溶性となるものであり、本発明に用いる樹脂では、前記 式(1)中の2-アルキル-2-アダマンチル基が酸の 作用により解裂する。したがって、式(1)の重合単位 を有することにより、この樹脂を含有するレジスト組成 物はポジ型に作用するが、必要に応じて、酸の作用によ り解裂する基を有する他の重合単位を含んでもよい。

【0028】酸の作用により解裂する他の基として、具 体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、tertー ブチルエステルに代表される炭素数1~6程度のアルキ ルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチル エステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブト キシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステ ル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキ シエトキシ) エチルエステル、1-(2-アセトキシエ トキシ) エチルエステル、1-{2-(1-アダマンチ ルオキシ) エトキシ) エチルエステル、1- (2-(1 ーアダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ)エチルエ ステル、テトラヒドロー2ーフリルエステル及びテトラ ヒドロー2ーピラニルエステルのようなアセタール型エ ステル、イソボルニルエステルのような脂環式エステル などが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有 する重合単位へ導くためのモノマーは、メタクリル酸エ ステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のもの でもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシ クロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカ ルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂 【0022】でチロラクトン機基を有する重合単位とし、50。環式モノマーに結合したものでもよく、さらには、Iwas a et al, Journal of Photopolymer Scienceand Techno logy, Vol. 9, No. 3, pp. 447-456 (1996) に記載されるような、脂環式カルボン酸エステルの脂環式基がアクリル酸又はメタクリル酸とエステルを形成したものでもよい。

【0029】本発明で用いる樹脂は、パターニング露光 用の放射線の種類や任意に含まれる他の重合単位の種類 などにより変動するが、一般には、式(1)で示される 重合単位へ導くためのモノマーである (メタ) アクリル 酸2-アルキル-2-アダマンチルを20~70モル% 10 の範囲で、そして式(II)で示される重合単位へ導くた めのモノマーである無水マレイン酸及び任意に導入され る式(III) で示される重合単位へ導くためのモノマーで ある置換されていてもよいノルボルネンを合計20~7 0モル%の範囲で用い、必要により他のモノマーを組み 合わせて共重合させるのが好ましい。式(II)の単位へ 導くための無水マレイン酸と式(III) の単位へ導くため のノルボルネン又はその誘導体を共重合した場合は通 常、交互共重合体になる。式(I)、(II)及び(III) で示される各重合単位へ導くためのモノマーの合計は、 他のモノマーを併用する場合であっても、モノマー全体 の中で少なくとも40モル%、好ましくは50モル%以 上を占めるようにして共重合を行うのが有利である。

【0030】また、ブチロラクトン残基を有する例えば式(IV)の重合単位又は無水イタコン酸から導かれる式(V)の重合単位を導入する場合は、それぞれに対応するモノマーを60モル%以下、好ましくは50モル%以下の範囲で使用しうる。ブチロラクトン残基を有する重合単位と無水イタコン酸から導かれる重合単位の両方を導入する場合も、それぞれに対応するモノマーを合計で3060モル%以下、好ましくは50モル%以下とするのが適当である。さらに、式(I)で示される重合単位以外の、酸の作用により解裂する基を有する重合単位を導入する場合、その量は50モル%以下が好ましい。この樹脂は、式(I)の重合単位中に脂環式環を有するので、それとは別に脂環式環を有する重合単位を設けなくてもよいが、脂環式環を有する重合単位は、全体で20モル%以上存在するのが好ましい。

【0031】本発明のレジスト組成物におけるもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいほそ 40の物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有酸ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次ムような化合物を挙げることができる

【0032】ジフェニルヨードニウム。トリフルオロメ メトキシスチリル) - 4、6 - ビス(トリクロロメチータンスルボネート、4 - メトキシフェニルフェニルヨー 50 - ル) - 1、3、5 - トリアジン、2 - (2 - メトキシス

ドニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4ーメトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4ーtertーブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4ーtertーブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4ーtertーブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4ーtertーブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

8

【0033】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオ ロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフ ルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム ト リフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニル ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネー ト、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ト リフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジ フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネー ト、2、4、6-トリメチルフェニルジフェニルスルホ ニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-20 ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ メタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェ ニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサ フルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチ ル) チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、 1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフル オロメタンスルホネート、4-ヒドロキシー1-ナフチ ルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネー ト、4-ヒドロキシー1-ナフチルジメチルスルホニウ ムートリフルオロメタンスルホネート、

【0034】2-メチルー4、6-ビス(トリクロロメ チル) -1、3、5ートリアジン、2、4、6ートリス (トリクロロメチル) -1、3、5-トリアジン、2-フェニルー4, 6ービス(トリクロロメチル)ー1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4、6 ービス(トリクロロメチル)-1、3、5-トリアジ ン、2-(4-メトキシフェニル)-4.6-ビス(トリクロロメチル)ー1、3、5ートリアジン、2ー(4 ーメトキシー1ーナフチル)ー1、6ービス(トリクロ ロメチル) -1、3、5ートリアジン、2ー (バンゾ 〔d〕 [1、3] ジオキソランー5ーイル)-4、6-ビス (トリクロロメチル) ー1、3、5ートリアジン、 2-(4-メトキシスチリル) -4, 6-ビス(トリク ロロメチル)-1、3、5-トリアジン、2-(3、 4、5ートリメトキシスチリル)-4、6ービス(トリ クロロメチル) -1、3、5-トリアジン、2-(3、 オージメトキシスチリル) - 4、6 ーピス (トリクロロ マチル・ (1.3.5) トリアシン、ロッコロ、オッジ メトキシスチリル) - 4、6 - ビス (トリクロロメチ

チリル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) <math>-1, 3,  $6 - \forall x ( トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジ$ ン、2-(4-ペンチルオキシスチリル)-4,6-ビ ス (トリクロロメチル) -1、3、5ートリアジン、 【0035】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p ートルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレー ト)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニル エチル p-トルエンスルホネート (通称α-メチロー ルベンゾイントシレート)、1、2、3-ベンゼントリ 10 イル トリスメタンスルホネート、2、6-ジニトロベ ンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジ ル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル

p-トルエンスルホネート、

【0036】ジフェニル ジスルホン、ジーpートリル ジスルホン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタ ン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタ ン、ビス (p-トリルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-tert-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタ ン、ビス(2、4-キシリルスルホニル)ジアソメタ ン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、 (ベンゾイル) (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、 【0037】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシ ンイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキ シ) スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホ ニルオキシ) フタルイミド、N-(トリフルオロメチル スルホニルオキシ) -5-ノルボルネン-2, 3-ジカ ルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニル オキシ) ナフタルイミド、N-(10-カンファースル ホニルオキシ) ナフタルイミドなど。

【0038】また、一般に化学増幅型のポジ型レジスト 組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有 機化合物、例えばアミン類を、クェンチャーとして添加 することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活によ る性能劣化を改良できることが知られており、本発明に おいても、このような塩基性化合物を配合するのが好ま しい。クェンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的 な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げ られる

[0039]

10

【0040】式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>は 互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいア ルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表 し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。こ こで、R<sup>11</sup>~R<sup>15</sup>で表されるアルキル及びアルコキシ は、炭素数1~6程度であることができ、シクロアルキ ルは、炭素数5~10程度であることができ、そしてア 30 リールは、炭素数6~10程度であることができる。ま た、Aで表されるアルキレンは、炭素数1~6程度であ ることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0041】本発明のレジスト組成物は、その全固形分 重量を基準に、樹脂を80~99.9重量%、そして酸発 生剤を0.1~20重量%の範囲で含有するのが好まし い。また、クェンチャーとしての塩基性化合物を用いる 場合は、同じくレジスト組成物の全固形分重量を基準 に、0.0001~1重量%の範囲、さらには0.001重 量%以上、また0.2重量%以下の割合で含有するのが好 40 ましい。 この組成物はまた、必要に応じて、増感剤。 溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料な ど、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0042】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各 成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリ コンウェバーなどの基件上に塗布される。ここで用いる 溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤 が蒸発した後に均一で平滑な途膜を与えるものであれば よく、これ分野で一般に用いられている溶剤が使用しう ろ。何えば、エチュセロソルプアセテート。メチルセロ 50 ソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチル

エーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2ーヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、ソーブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。なかでも2ーヘプタノンを溶剤とした場合は、塗布性に優れ、また解像度においても優れた結果が得られる。2ーヘプタノンは、単独で又は他の溶剤と組み合わせて用いることができるが、上記のような効果を有効に発揮させるためには、溶剤全体のうち、2ーヘプタノンを少なくとも50重量%の割合とするのが有利である。

【0043】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニ 20ウムヒドロキシドや(2ーヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

#### [0044]

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミェーションクロマトグラフィーにより求めた値で 30ある。

【0045】合成例1 (メタクリル酸2-メチルー2-アダマンチルの合成)

2-メチルー2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド78.4g(2-メチルー2-アダマンタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮 40した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチルー2-アダマンチルを収率75%で得た。

[0046]

【0047】合成例2/(5 / チボナネン 2 / ウルボン酸2 - ヒドロキシエチルの合成)

J.C. Jung et al., Journal of Photopolymer Science - 50 ダマンチルの合成)

and Technology、Vol. 10、No. 4、pp. 529-534 (1997)に記載される方法に従って、蒸留してすぐのジシクロペンタジエン150 gを反応容器に仕込み、内温が40  $\mathbb C$  を越えないように維持しながら、そこにアクリル酸2-ヒドロキシエチル242 gを滴下した。滴下終了後、12 時間室温で攪拌し、反応マスを減圧蒸留することにより、次式で示される5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシエチル193 gを得た(収率70%)。【0048】

COOCH,CH,OH

【0049】合成例3(5ーノルボルネン-2ーカルボン酸メチルの合成)

蒸留してすぐのシクロペンタジエン100gを反応容器に仕込み、内温が40℃を超えないように維持しながら、そこへアクリル酸メチル120gを滴下した(シクロペンタジエン:アクリル酸メチルのモル比1:0.9)。滴下終了後、さらに12時間攪拌を続けた。その後、減圧下で蒸留することにより、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルを収率85%で得た。

【0050】合成例4(5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸の合成)

5ーノルボルネンー2、3ージカルボン酸無水物165g、エタノール100g及び30%水酸化ナトリウム水溶液400gを住込み、70℃で8時間攪拌した。その後、反応マスにトルエンを100g加えて抽出し、続いて水層に、pHが2.0になるまで塩酸を滴下した。折出した結晶を濾過、水洗、乾燥して、5ーノルボルネンー2、3ージカルボン酸を収率50%で得た

【0051】合成例5 (5-ノルボルネン-2、3-ジ カルボン酸ジメチルの合成)

合成例4の方法により得られた5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸30gをメタノール50gに溶解し、そこに50%水酸化ナトリウム水溶液50gを加え、20℃にてジメチル硫酸63gを滴下した。その後、室温で12時間攪拌し、反応マスをトルエン/水にて抽出し、有機層を濃縮することにより、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸ジメチルを収率95%で得た。【0052】合成例6(5-ノルボルネン-2-カルボ

【0052】合成例6 (5-)ルボルネンー2-カルボニトリルの合成)

蒸留してすぐのシクロペンタジエン100gを反応容器に仕込み、内温が40℃を超えないように維持しながら、そこペアクリロニトリル62gを滴下した(シクロペンタジエン:アクリロニトリルのモル比1:0.8)。滴下終了後、さらに12時間攪拌を続けた。その後、減圧下で蒸留することにより、5~ノルボルネン2・カルボニトリルを収率85%で得た。

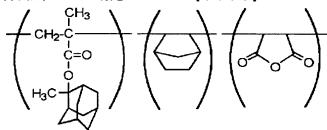
【0053】合成例7(アクリル酸2ーメチルー2ーア ダマンチルの合成)

2-メチル-2-アダマンタノール166g、トリエチ ルアミン303g及びメチルイソブチルケトン500g を60℃で攪拌し、そこにアクリル酸クロリド136g を滴下した。滴下終了後さらに6時間攪拌を続け、次に 抽出し、蒸留することにより、アクリル酸2ーメチルー 2-アダマンチルを収率92%で得た。

#### 【0054】合成例8 (樹脂Alの合成)

合成例1で得られたメタクリル酸2-メチルー2-アダ マンチル、2-ノルボルネン及び無水マレイン酸を2:\* \*1:1のモル比 (20.0g:4.0g:4.2g) で仕込 み、 全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトン を加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイ ソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加 し、90℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量 のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製し その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量 が約 6,000の共重合体を得た。これを樹脂A1とする。

#### [0055]



#### 【0056】合成例9(樹脂A2の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、2-ノル ボルネン及び無水マレイン酸を3:1:1のモル比(2 0.0g: 2.7g: 2.8g) で仕込んだ以外は、合成例8 20 1:1のモル比(20.0g: 5.3g: 4.2g) で仕込 と同様に操作して、重量平均分子量が約 6,000の共重合 体を得た。これを樹脂A2とする。

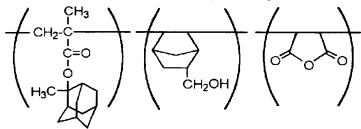
#### 【0057】合成例10(樹脂A3の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、2-ノル ボルネン及び無水マレイン酸を4:3:3のモル比(2 0.0g:6.0g:6.3g) で仕込んだ以外は、合成例8 と同様に操作して、重量平均分子量が約 6,000の共重合 体を得た。これを樹脂A3とする。 \*

#### ※【0058】合成例11 (樹脂A4の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノル ボルネン-2-メタノール及び無水マレイン酸を2: み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを 加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソ ブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加 し、90℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量 のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製し た。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が 約 6,000の共重合体を得た。これを樹脂A4とする。

#### [0059]

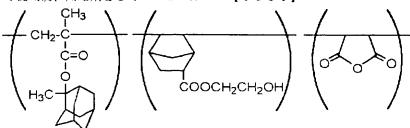


#### 【0060】合成例12 (樹脂A5の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、合成例2 で得られた5ーノルボルネンー2ーカルボン酸2ーヒド ロキシエチル及び無水マレイン酸を2:1:1のモル比 2 重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とし た。窒素バブリングにて脱気後、開始剤としてアゾビス★

★イソブチロニトリルを全モノマー量に対して1モル%添 加し、85℃に昇温して8時間攪拌した。その後、反応 マスを大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行 い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平 (20.0g: 7.8g: 4.2g) で仕込み、金モノマーの 40 均分子量が約 7,000の共重合体を得た。これを樹脂A5と する。

#### [0061]



【0062】合成例13 (樹脂/16か合成)

50 メタクリル酸2-メチルー2-アダマンチル、5-ノル

ボルネンー2ーカルボン酸2ーヒドロキシエチル及び無 水マレイン酸を4:3:3のモル比(20.0g:11.7 g: 6.3g) で仕込んだ以外は、合成例12と同様に操 作して、重量平均分子量が約 7,000の共重合体を得た。 これを樹脂A6とする。

#### 【0063】合成例14(樹脂A7の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノル ボルネンー2ーカルボン酸メチル及び無水マレイン酸を 2:1:1のモル比(15g:7.2g:3.4g)で用い、\* \*これらをテトラヒドロフラン50gに溶解した。そこ に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノ マー量に対して5モル%添加し、昇温して65℃で12 時間攪拌した。その後、反応マスを大量のヘプタンに注 いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、 次式の各単位を有し、重量平均分子量が約 5,000の共重 合体を得た。これを樹脂A7とする。

[0064]

[0066]

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
CH_2 C \\
C = 0 \\
C \\
H_3C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
COOCH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
COOCH_3
\end{array}$$

【0065】合成例15 (樹脂A8の合成)

メタクリル酸2-メチルー2-アダマンチル、5-ノル ボルネンー2、3-ジカルボン酸無水物及び無水マレイ

ン酸を2:1:1のモル比 (15g:5.6g:3.4g)※20

※で用い、他は合成例14と同様に操作した。その結果、 次式の各単位を有し、重量平均分子量が約 5,000の共重 合体を得た。これを樹脂A8とする。

【0067】合成例16 (樹脂A9の合成)

メタクリル酸2-メチルー2-アダマンチル、5-ノル ボルネンー2ーカルボニトリル及び無水マレイン酸を

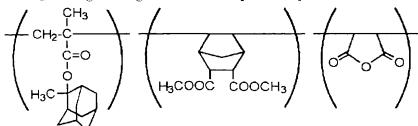
★い、他は合成例14と同様に操作した。その結果、次式 の各単位を有し、重量平均分子量が約 5,000の共重合体 30 を得た。

2:1:1のモル比(15g:4.1g:3.4g)で用 ★ [0068]

【0069】合成例17 (樹脂A10 の合成) ボルネンー2、3-ジカルボン酸ジメチル及び無水マレ イン酸を2:1:1のモル比(15g:7.2g:3.4 ☆

会g) で用い、他は合成例14と同様に操作した。その結 メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノル 40 果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約 5,000の 共重合体を得た。これを樹脂A10 とする。

[0070]



【0071】 合成倒18 (樹脂AII の合成)

50 アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、ノルボルネ

ン及び無水マレイン酸を4:3:3のモル比(20g: 6.9g: 7.2g) で仕込み、テトラヒドロフラン60g を加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイ ソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加 し、65℃に昇温して8時間攪拌した。その後、反応液\* \*を大量のメタノールに注いで沈澱させる操作を3回行 い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平 均分子量が約 6,000の共重合体を得た。これを樹脂A11 とする。

[0072]

【0073】合成例19 (樹脂A12 の合成)

アクリル酸2-メチルー2-アダマンチル及び無水マレ イン酸を4:3のモル比(20g:7.2g)で混合し、そ こに全モノマーの2重量倍のテトラヒドロフランを加え て溶液とした。さらに、開始剤としてアゾビスイソブチ ロニトリルを全モノマー量に対して3モル%加え、その 後65℃に昇温し、12時間攪拌した。反応マスを冷却 後、大量のメタノールに注いで沈澱させる操作を3回行 い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平 20 均分子量が約 6,000の共重合体を得た。

[0074]

【0077】実施例1~8及び比較例1~2

各例毎に、表1に示す樹脂を10部、酸発生剤として4 ーメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオ ロメタンスルホネート〔みどり化学(株)製〕を0.20部 及びクェンチャーとして2、6-ジイソプロピルアニリ 溶かし、さらに孔径 0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルター で濾過して、レジスト液を調製した。これを、ヘキサメ チルジシラザン (BMDS) で処理したシリコンウェハー (水の接触角60°) 又は有機反射防止膜を塗布したシ リコンウェハーに、乾燥後の膜厚が O. 455 μmとなる よう塗布した。有機反射防止膜は、Brewer社の"DUV-18 L" を、215で、60秒のパーク条件で570Aの厚 さとなるように確布して形成させた。レジスト液塗布後 のプリペークは、120℃、60秒の条件で、ダイレク トホットプレート上にて行った。

※【0075】合成例20(樹脂AXの合成:比較用)

メタクリル酸1-エトキシエチル、メタクリル酸イソボ ルニル及びメタクリル酸を5:3:2のモル比(31.6 g:26.7g:6.9g) で仕込み、全モノマーの2重量 倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこ に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノ マー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱 した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿さ せる操作を2回行い、精製した。 その結果、次式の各 単位を有し、重量平均分子量が約10,000 の共重合体を 得た。これを樹脂AXとする。

【0078】こうしてレジスト膜を形成したウェハー に、KrFエキシマステッパー ((株)ニコン製の "NSR 2205 EXI2B"、NA=0.55 〕を用いて、ラインアンドスペ ースパターンを露光した。次に、ホットプレート上に て、表1に示す温度で60秒間のポストエキスポジャー ンを 0.01 5 部用い、これらを表 1 に示す溶剤 5 0 部に - 40 - ベーク (PEB) を行い、さらに、 2.3 8 %テトラメチ ルアンモニウムヒドロキシド水溶液又はそれを超純水で 表1に示すように希釈した現像液により、60秒間のパ ドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微 鏡で観察し、有機反射防止膜基板上に設けたレジスト膜 から得られたパターンについて、以下の方法で感度及び 解像度を調べた。

> 【0079】 窓度: 0.3 μmのラインアンドスペース ハターンが1:1となる露光量(実効感度)で表示し

50 【0080】解像度: 実効感度の露光量で分離するラ インアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。 【0081】また、有機反射防止膜を設けない基板上のパターンについて接着性の評価を行い、0.3μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で基板に接着しているものを○、剥がれているものを×と表示\* \*した。以上の結果を、用いた樹脂及び溶剤、PEBの温度並びに現像液の希釈割合とともに表1に示す。

20

[0082]

【表1】

| 例 No | ) <b>.</b> | 樹脂 | 溶剤*   | PEB   | 現像液    | 実効感度                  | 解像度         | 接着性     |
|------|------------|----|-------|-------|--------|-----------------------|-------------|---------|
| 実施係  | 列 1        | Al | PGMEA | 120℃  | 希釈なし   | 35 mJ/cm <sup>2</sup> | 0. 21 μ m   | 0       |
| "    | 2          | Al | MAK   | 120℃  | 希釈なし   | $40 \text{ mJ/cm}^2$  | $0.19\mu$ m | $\circ$ |
| "    | 3          | A2 | "     | 120°C | 希釈なし   | $30 \text{ mJ/cm}^2$  | $0.19\mu$ m | 0       |
| 11   | 4          | A3 | H     | 120℃  | 希釈なし   | 30 mJ/cm²             | $0.20\mu$ m | 0       |
| 11   | 5          | A4 | n     | 120℃  | 希釈なし   | 60 mJ/cm <sup>2</sup> | $0.18\mu$ m | 0       |
| H    | 6          | A4 | "     | 130℃  | 希釈なし   | 35 mJ/cm <sup>2</sup> | $0.20\mu$ m | 0       |
| 11   | 7          | A5 | "     | 120℃  | 希釈なし   | 40 mJ/cm <sup>2</sup> | $0.19\mu$ m | 0       |
| "    | 8          | A6 | "     | 120℃  | 希釈なし   | 55 mJ/cm <sup>2</sup> | $0.20\mu$ m | 0       |
| 比較的  | 列 1        | AX | PGMEA | 120℃  | 1/20希釈 | 40 mJ/cm <sup>2</sup> | 0. 23 μ m   | 0       |
| 11   | 2          | AX | "     | 120℃  | 1/5 希釈 | $35 \text{ mJ/cm}^2$  | $0.25\mu$ m | ×       |

#### 【0083】 (表1の脚注) \* 溶剤

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MAK : 2 - ヘプタノン (別名メチルアミルケトン)

【0084】表1に示すとおり、本発明により樹脂A1~A6を用いたレジストは、現像液濃度が高くても現像剥がれを起こすことがなく、基板に対する接着性に優れている。また解像度も改良されており、感度が大きく損なわれることもない。

#### 【0085】実施例9~16

【0086】こうしてレジスト膜を形成したウェハー ※

※に、KrFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の"NSR 2205 EX12B"、NA=0.55〕を用いて、ラインアンドスペースパターンを露光した。次に、ホットプレート上にて表 2 に示す温度で6 0 秒間のポストエキスポジャーベーク(PEB)を行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で6 0 秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、有機反射防止膜基板上に設けたレジスト膜から得られたパターンについて、実施例1~8 と同様の方法で感30 度及び解像度を調べた。また、有機反射防止膜を設けていない基板上のパターンについても、実施例1~8 と同様の方法で接着性の評価を行った、以上の結果を、用いた樹脂及びPEBの温度とともに表 2 に示す。

【0087】なお、ここでは、水の接触角が60°のシリコンウェハーと50°のシリコンウェハーを用いたが、基板の水に対する接触角が大きいほど、水に濡れにくい、すなわち有機性が高いことになり、有機物であるレジストに濡れやすくなるとともに、基板とレジストとの界面へ現像液が浸みこみにくくなるので、現像時の剥がれも少なくなる。逆に水に対する接触角が小さい基板ほど、レジストが接着しにくいことになる。したがって、水に対する接触角が小さい基板に対しても剥がれないレジストのほうが、接着性に優れているといえる

[0088]

【表2】

| 例 No. | 樹脂 | PEB | 実物感度 | 解便度 |         | 音 性     |
|-------|----|-----|------|-----|---------|---------|
|       |    |     |      |     | 接触:角60° | 接触 角50° |

|       |     | (12) |                      |               |         | 特開平 | 11-305444 |
|-------|-----|------|----------------------|---------------|---------|-----|-----------|
| 21    |     |      |                      |               |         | 22  |           |
| 実施例 9 | A7  | 120℃ | 33 mJ/cm²            | 0. $21~\mu$ m | 0       | ×   |           |
| 実施例10 | A8  | 120℃ | $28 \text{ mJ/cm}^2$ | $0.21\mu$ m   | 0       | ×   |           |
| 実施例11 | A9  | 120℃ | 28 mJ/cm²            | 0. 21 $\mu$ m | $\circ$ | ×   |           |
| 実施例12 | A10 | 120℃ | $32 \text{ mJ/cm}^2$ | 0. $22~\mu$ m | 0       | ×   |           |
| 実施例13 | A11 | 110℃ | 33 mJ/cm²            | $0.20\mu$ m   | 0       | 0   |           |

 $120^{\circ}\text{C}$  25 mJ/cm<sup>2</sup> 0.21  $\mu$  m

120°C 37 mJ/cm<sup>2</sup> 0.21  $\mu$  m

110°C 25 mJ/cm<sup>2</sup>  $0.20 \mu$  m

【0089】表2に示すとおり、いずれの実施例も、良 10 パターンを与える。 好な感度、解像度及び基板への接着性を示しており、特 にアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを原料とし た樹脂A11 又はA12 を用いたレジストは、水に対する接 触角が50°の基板に対しても現像剥がれを起こすこと がなく、接着性が一層改良されている。

実施例14

実施例15

実施例16

A11

A1

A12

【0090】なお、実施例1~16のレジストから得ら れるパターンは、耐ドライエッチング性も良好である。 またこれらのレジスト組成物は、ArFエキシマレーザ 一露光機による露光でも、同様に優れた性能のレジスト

 $\circ$ 

0

0

#### [0091]

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成 物は、基板への接着性に優れ、また耐ドライエッチング 性も良好であり、さらには感度や解像度などのレジスト 諸性能も良好な水準に保たれる。したがって、このレジ スト組成物は、KFFエキシマレーザーやAFFエキシ マレーザーなどを用いた露光に適しており、それによっ て高い性能のレジストパターンを与える。

0

×

 $\circ$